

様 式 C - 1 9、F - 1 9 - 1、Z - 1 9 （共通）

科学研究費助成事業

研究成果報告書



令和 2 年 5 月 2 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17710

研究課題名（和文）遠隔表面高速処理用大気圧パルスジェットマルチガスプラズマの開発

研究課題名（英文）Development of pulse synchronous multi-gas supersonic plasma jet for remote surface treatment

研究代表者

宮原 秀一（Miyahara, Hidekazu）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・特任研究員

研究者番号：80525080

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000 円

研究成果の概要（和文）：表面改質や殺菌への応用と社会実装が期待されている低温大気圧プラズマは、手軽なプラズマ処理方法であるが、プラズマ発生部と処理対象が離間すると格段に処理効率が落ちる欠点がある。これはプラズマ中の活性種が空気などと衝突し失活する為であり、これを回避するには高速でプラズマを処理表面まで輸送すればよい。本研究では、様々なガスの超音速ジェット流に間欠的に大電力を投入することで大気圧プラズマを発生させ、活性種を高速にかつ有効にプラズマ照射対象まで輸送し、高いプラズマ処理効果を得られるプラズマ発生装置を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気圧プラズマによる処理は様々な分野で社会実装がはじまっているが、凹凸の大きい処理対象物には向いていないことが、大々的な工業応用への足かせとなっている。一部のプラズマ装置では、毎分1000リットルを超えるガス流を数キロワットの電力を投入することで、大量のプラズマを得て処理に供しているが、コスト面、省エネの面から決して有効な手段とは言えない。本研究のプラズマ装置は、ガスと電力を間欠的にパルス状に供給することで超音速のプラズマガス流を得るため、ガス・電力両方の消費量を大幅に削減しながら、高アスペクト対象物でも有効なプラズマ処理が可能となる。簡便な装置なため、すでに社会実装が打診されている。

研究成果の概要（英文）：Low temperature atmospheric pressure plasma can be used for surface treatment and sterilization. It is easier to irradiate plasma than conventional vacuum plasma, however, the plasma treatment efficiency is dramatically spoiled when the distance between plasma source and sample are large. Under atmospheric pressure, the collision frequency between active species and background gas species are much higher than low pressure. In order to prevent from losing of active species, plasma should be reach on the treatment surface in very short time. In this research, the plasma is generated with pulsed supersonic gas flow with synchronized pulsed high power electric current introduction. Pulsed supersonic gas flow makes high speed transfer of active species and pulsed high power current generate high density plasma.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：大気圧プラズマ 表面処理 ラジカル プラズマジェット 超音速 マルチガスプラズマ 分光計測 親水化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様 式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1 . 研究開始当初の背景

研究開始となった 2017 年ごろ ,すでに室温 ~100 程度の低温の大気圧プラズマ装置が開発され ,国内外で表面処理や殺菌への応用研究が始まっていた。その多くは ,ヘリウムやアルゴンなど ,プラズマ化しやすい希ガスを用いたものであったが ,プラズマを生成するガスを変えると生成されるラジカル等の活性種が変わるため ,処理に適したプラズマガスを選択することが望ましいと考えられていたが ,しかしこうした取り組みは従来の装置では困難であった。申請者らは ,窒素 ,酸素 ,二酸化炭素 ,空気 ,それらの混合ガスで安定にプラズマを生成可能なマルチガスプラズマジェットの開発に成功していた。また ,プラズマの温度を 1 以内の精度で零下 90 から 250 程度まで精密に制御できる技術確立し ,世界 6 か国で特許を取得していた。

大気圧プラズマが表面処理や殺菌の能力に優れていることが明らかとなりつつある一方で ,その実用例が遅々として増えない最も大きな理由は ,プラズマ発生部とプラズマ照射対象物の距離が離れると ,処理効率が格段に低下するという欠点を有することにあった。平均自由行程の短い大気圧下では他の分子・原子との衝突頻度が高いため ,高い活性力を持つイオンやラジカル類を長距離輸送することがそもそも困難なのである。このため ,大気圧プラズマ処理の研究では ,プラズマ発生部に直接処理対象物を挿入するか (ダイレクト処理) ,プラズマをプラズマ発生部からガス気流で押し流し ,その下流直下でプラズマ処理を行うか (リモート処理) ,プラズマ発生部を処理対象物に近づけられない用途では ,高速な処理を諦め長時間のプラズマ照射を行うしか手段がなかった。特に ,当時 ,応用研究への期待が高まっている細胞培養容器底面や樹脂製電気コネクタの改質 ,歯科分野の根管殺菌においては ,高アスペクト比対象物へのプラズマ照射が必須であるため ,従来の大気圧プラズマを用いることは事実上不可能であった。

2 . 研究の目的

大気圧プラズマは ,表面改質のみならず ,殺菌や止血 ,美白などの医療・美容分野 ,超精密加工など幅広い応用が研究されているが ,いずれも ,プラズマ発生装置と処理対象物との距離が離れると ,プラズマ照射の効果が極端に低下する問題があるため ,適用範囲が著しく制限されていた。本研究では ,化学的反応性の高いさまざまな分子性ガスをプラズマ生成用ガスとして使用可能 ,すなわちマルチガスで ,かつ ,プラズマ発生口から 5 cm 以上離れた表面でも高速なプラズマ処理が実現できる ,新たな大気圧プラズマ発生システムを開発することを目的とした。本プラズマシステムにより ,遠距離でも有効にプラズマ照射が可能になれば ,こうした制約 ,すなわち高アスペクト比対象物へのプラズマ処理が実現するため ,より幅広い応用が可能になると期待される。なお ,研究期間終了後 ,速やかに社会実装に移行できるよう ,システムの設計・検討にあたっては ,汎用性 ,耐久性などについても十分な考慮を払うこととした。

3 . 研究の方法

申請者らは大気圧プラズマの生成条件と遠隔表面への改質効果との関係を詳細に調べた結果 ,プラズマガス流量が多いほど ,プラズマの噴出初速度が速いほど ,プラズマの高温化が許されるのであれば 入力電力が高いほど ,遠隔表面の改質効果が高いというものであった。とは ,プラズマで生産されたラジカル類が失活する前に処理対象物に到達させる確率を ,はプラズマで生産されるラジカル類の総量の増大にそれぞれ寄与していると考察された。そこで ,プラズマガスの総量を低減することで入力電力を抑え ,しかしながら プラズマの噴出初速度を高めることが実現できれば ,遠隔表面の高速処理が可能な大気圧プラズマ源の開発が可能である点に着目した。具体的には ,プラズマガスを断続的にパルス状に流入せしめることで の条件を満足させ ,プラズマ点火のための絶縁破壊電圧とプラズマ維持のための電力を分割して投入することで , を満足させるというものである。

研究の具体的手法は ,プラズマガスを断続的にパルス状に流入せしめる「パルスガス制御システム」と ,プラズマの点火および維持に必要な電力を断続的に印加する「広帯域高電圧システム」と ,この両システムの各動作を同期させるシステムをそれぞれ開発し統合するものとした。

本研究で提案する高速ジェット式パルスプラズマ

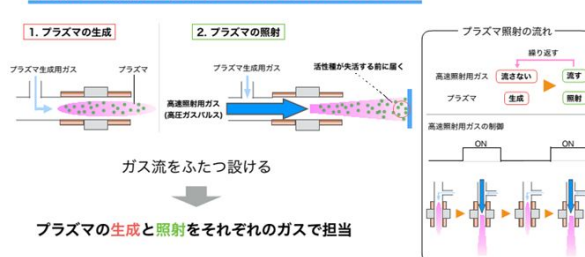


図1 本研究で提案する高速ジェット式パルスプラズマ

4 . 研究成果

(1)パルスガス制御システムの開発

本研究では ,プラズマの生成維持だけでなく ,発生したラジカルを高速に輸送するために必要となる高速なガス気流速度を ,できるだけ少ないガス消費量で実現するため ,ガスの流れを高速で ON/OFF し ,パルス状のガス気流を得るガス制御システムが要求される。当初の目標である 5 cm の遠隔表面処理には亜音速に近いジェット流が必要と考えられた。このジェット流を既存のプラズマ源 (噴出孔径 : 1 mm)を用いて実現しようとする と ,40 ~ 55 L のガスを 75 msec の短時間に供給できることが条件になると試算された。また ,安定したプラズマ処理を

考えた場合、ガス流量やガス流速の繰り返し精度は重要なファクターになると考えられるため、毎回のパルスの流量のばらつきや、各パルス内での流量変化においても、極力低減できるシステムが望ましい。

断続的なガス流を得るためには、ガスボンベなどから供給されるガスを、電磁弁を高速に ON/OFF させるのが一般的であるが、本研究が必要とするような短時間での弁の ON/OFF が可能で、かつ高頻度に ON/OFF を繰り返せる電磁弁は、研究開始当初市販されておらず、また、ON 間の流量安定性が低いことが明らかとなった。そこで、1 パルス分を貯留できる二次貯留ガスタンクと電磁弁とを複数個並列し、これらを個別に ON/OFF することで、高速なガスの ON/OFF と、可能な限り繰り返し再現性の高いパルスガス気流を実現した。

(2) 広帯域負荷に対応した高電圧電源

ガス流量がパルス状に変化することに伴い、プラズマのインピーダンスが過渡的に劇的に変化することが考えられた。このため、きわめて広い周波数帯域で整合を取りつつ電力の供給が可能で、かつ適切なプラズマ始動パルスが発生する高電圧電源を実現する必要があると考えられた。また、本研究では、マルチガスでのプラズマ生成やプラズマの熱化を防ぐことが要求される。特に、プラズマの熱化を防ぎ、かつ高密度のプラズマを得るためには、ガスがパルス状に流れてきた瞬間に大電力をパルス状に導入することが望ましいが、これは非常に技術的ハードルが高く、また、純粋に「ガスをパルス状に供給する」ことの優位性を評価するのが困難となる。このため、電源の開発に当たっては、ステージを(2-1)広帯域負荷が可能でかつ連続的な電力供給が行えるタイプ、と、(2-2) プラズマ点火のための絶縁破壊電圧とプラズマ維持のための大電力を分割して投入するパルス状の電力供給が行えるタイプ、の二つを開発した。

具体的には、(2-1)の広帯域負荷が可能でかつ連続的な電力供給のためには、プラズマ負荷(容量および抵抗成分)と昇圧トランス(誘導成分)から成る共振回路を中心周波数がおおむね 30 kHz となるよう発振させ、さらにこれを定電流回路で制御することでプラズマが生成していないときには高電圧かつ高周波が、プラズマが生成すれば、定電流回路により電圧が下がりかつプラズマ負荷に最適な周波数の電力が供給できるようになった。また、(2-2)のパルス電源は、基本的には一般的な容量型のパルス電源であるが、プラズマ負荷に対して電流制限抵抗および電力蓄積用コンデンサからなる時定数がマッチングしていないと、有効な電力供給が行えない。また、プラズマ点火時に必要となる絶縁破壊用の高電圧を同時に供給することが不可欠である。そこで、電源の時定数を連続して変化させるのは困難であるから、固定値を数チャンネル分用意し、ガス気流の ON/OFF 信号と同期させ、時定数の固定値を高速にスイッチングした。同様のシステムで、絶縁破壊用の高電圧の供給も可能になった。

(3) パルスジェットプラズマの生成と評価

パルスガス制御システムと広帯域電源とを組み合わせ、パルスジェットプラズマの生成実験を行った。まず、パルスガス制御がプラズマ生成に与える影響を調査するため、広帯域負荷が可能でかつ連続的な電力供給(2-2)を行ってプラズマを生成した。その結果、ヘリウム、アルゴン、窒素、酸素、空気、二酸化炭素、亜酸化窒素で安定したプラズマの生成が確認できた。この結果はこれまでの知見から、おおむね、マルチガスでのプラズマ生成が可能であることを示唆している。

高速度カメラによる撮像の結果、図 2 に示す通りプラズマの明部は従来のプラズマ生成法に比べ、約 2.7 倍に延伸し、遠隔処理の可能性を高めることに成功した。次に、高速にプラズマ活性種を輸送できているかを確認するため、プラズマの噴出速度をシュリーレン法により測定した。その結果、図 3 に示す通り、いずれのガスにおいてもショックダイヤモンドの発生が確認できたことから、各ガスにおける音速を越えた移動流が発生していることが明らかとなり、またショックダイヤモンドの生成角度からプラズマガス流の速度を計測したところ、500 m/sec を超える速度でプラズマが噴出していることが明らかとなり、本手法の有効性が確認できた。

次に、プラズマ点火のための絶縁破壊電圧とプラズマ維持のための大電力を分割して投入するパルス状の電力供給ができる電源(2-2)とパルスガス制御システムとを組み合わせ、プラズマ生成を試みた。その結果、ヘリウム、アルゴン、窒素、空気、二酸化炭素、亜酸化窒素で安定したプラズマの生成が確認できた。一方、酸素をプラズマガスとして用いた時に、毎回のパルス電力投入に対して、必ずしも毎回プラズマの発生が生じないという現象が確認できた。こうした現象は、当初、他のガスを用いた時にも発生するであろうと懸念されていた。それは、

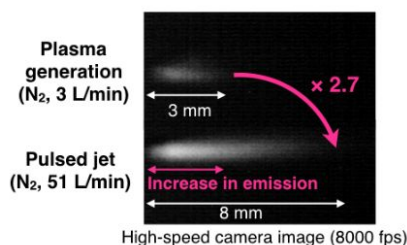


図2 高速度カメラによるプラズマ像

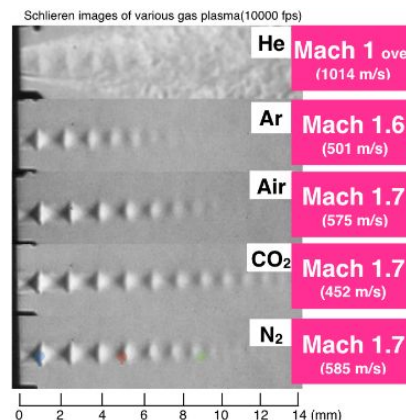


図3 プラズマ輸送速度の計測

電極間に供給されるガス流が 0 L/min から急激に上昇する際、どのタイミングでプラズマ点火のための絶縁破壊電圧とプラズマ維持のための大電力を分割して投入するか、により、プラズマ点火および維持の容易性が変わるためである。そこで、ガスの供給のタイミングと電力の供給タイミングの同期を意図的にずらしたとき、パルス電力の供給回数に対するプラズマ発生回数の比を、すなわちプラズマの発生容易性に与える影響を調べたところ、酸素を除くガスでは、いずれのタイミングであってもプラズマの発生容易性に与える影響は確認されず、一方、酸素ではこのタイミングの影響を強く受けることが明らかとなった。パルス状のガスの供給時間に対し、電力の供給時間は 100～1000 倍短いことが本質的な原因であると考え、これまでの実験で用いたパルス状のガス供給では、パルス状のガス供給が行われていない時間は完全にガス供給が行われていない状態であるのに対し、当初計画の通り、1 L/min 程度のガスを絶えず流し続け、そこにパルス状のガスを重畳させるパルスガス気流を供給した。その結果、酸素を含むガスで、安定したパルス状のプラズマの生成が確認できた。

これにより、本研究課題の目的である、遠隔表面高速処理用大気圧パルスジェットマルチガスプラズマを、二つの形態、すなわち連続的な電力供給を行うタイプと、パルス状に大電力を供給するタイプにおいて開発することに成功した。大気圧低温プラズマを大気圧中に噴出させて超音速流を実際に確認できた例は、申請者が知る限り世界中に例がなく、その基礎特性の学術的調査を進めることでさらなる応用が期待できる。

(4) 遠隔表面高速処理用大気圧パルスジェットマルチガスプラズマによる表面処理

完成した遠隔表面高速処理用大気圧パルスジェットマルチガスプラズマ源に於いて、実際の表面処理に対する有効性を確認する評価を行った。その一例として、窒素をプラズマガスとして用い、プラズマ発生口と処理対象面の離間距離を変化させたときの銅板表面の親水化効果を測定した結果を図 4 に示す。これによると、定常的なガス流に対し、定常的な電力を導入する従来のプラズマ装置（黄色線）と、本研究の第一段階で開発した、ガス気流をパルス状に導入するプラズマ源（赤線）の処理効果がほぼ同一であることが示された。一方、第二段階で開発した、1 L/min 程度のガスを絶えず流し続け、そこにパルス状のガスを重畳させるパルスガス気流を供給した形態（橙線）では、処理対象物との離間距離が大きくても、有効に表面処理が行えることが確認でき、本研究課題の目的が達成できた。

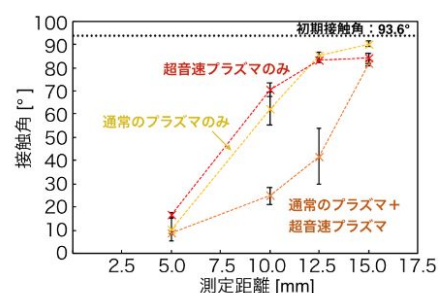


図4 処理対象物との離間距離と処理効果

その一方で、電力とガスの両方をパルス状に供給するプラズマ源で樹脂を処理した時、従来のプラズマよりも親水化効果が劣るという現象が散見された。この現象は、金属やガラスなどの無機物では認められず、樹脂に特有の現象であった。一般に樹脂類はプラズマ処理により容易に親水化するが、熱を加えると親水化がキャンセルされることが知られている。これは厚み方向の運動が熱により活発になると、内部に染み込んでいた可塑剤などが表面に再度浸出するためであると考えられており、すなわち本研究では、プラズマの回転温度が上昇し、低温プラズマではなくなっている可能性を示唆するものであった。プラズマ温度測定は、簡易的に熱電対で行い、おおむね 500 以下であることは確認していたが、パルスプラズマの場合は温度が時間的に変化するため、分光学的手法で測定することが望ましいとされる。

(5) 遠隔表面高速処理用大気圧パルスジェットマルチガスプラズマの分光計測

そこで、ガスと電力の両方をパルス状に供給するプラズマ源において、窒素ガスをプラズマガスとして動作させたときの分光学的特性を評価した。励起能力の指標として NII 337.1 nm を、回転温度の指標として、窒素ガス中に痕跡量程度含まれる水分が発光することにより得られる分子スペクトル OH 307.0 nm および OH 307.3 nm の発光強度比から二線法により回転温度を測定した。その結果、プラズマ噴出部位より 30 mm 離間した位置でも窒素のスペクトルが観測され、また回転温度はおおむね 300 K、すなわち室温程度であることが確認された。しかしながら、得られた OH のスペクトル形状はより高温の様相を呈していた。これは、プラズマの発生から消滅までの時間が短時間であるのに対し、分光測定では、これらの時間的変化をすべて時間積分してしまっているためではないかと考えた。時間分解能の高い分光器を用いれば、時間変化の情報を持つ分光データが取得できるが、現行の装置では十分な時間分解能を得られなかった。そこで振動温度と回転温度を適宜仮定し、その状態での OH スペクトルを計算により導き、実測と計算で得られたスペクトルの形状を比較（図 5）する取り組みを行った。現状では、十分なフィッティングが得られていないため、本プラズマの温度状態の結論は得られていない。一方、本手法は過渡的なプラズマ状態の診断に供せる可能性があり、簡易的な分光器を用いても時間変化するプラズマの回転温度を評価する手法となりうるため、今後、研究を続ける予定である。

回転温度：1014 K 振動温度：1625 K

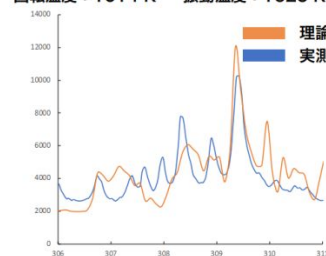


図5 計算および実測のOHスペクトル形状の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 守屋 翔平, 吉田 真優子, 末永 祐磨, 青木 元秀, 宮原 秀一, 沖野 晃俊
2. 発表標題 超音速プラズマジェット用パルス同期電源の開発と分光特性評価
3. 学会等名 2019年度 日本分光学会年次講演
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shohei Moriya, Yusuke Iijima, Shunsuke Watanabe, Toshihiro Takamatsu, Hidekazu Miyahara, Chiaki Sato and Akitoshi Okino
2. 発表標題 Development of supersonic pulsed plasma jet for hemostasis and surface treatment
3. 学会等名 36th Symposium on Plasma Processing (SPP36) / The 31th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM31) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 守屋 翔平, 吉田 真優子, 末永 祐磨, 青木 元秀, 宮原 秀一, 沖野 晃俊
2. 発表標題 超音速プラズマジェット用パルス同期電源の開発と分光特性評価
3. 学会等名 平成31年度 日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Iwai, Sei Mifune, K. Ishida, S. Okada, C. Kurata, K. Matsuda, M. Morikawa, Hidekazu Miyahara, Akitoshi Okino, Koichi Chiba
2. 発表標題 Development of high-power pulsed microplasma emission source for ultrasmall sample analysis
3. 学会等名 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1．発表者名 守屋 翔平，飯島 勇介，末永 祐磨，高松 利寛，宮原 秀一，松村 有里子，岩澤 篤郎，太田 尚作，伊藤 典彦，沖野 晃俊
2．発表標題 医療・産業応用のための温度制御マルチガスプラズマジェットの開発と分光特性測定
3．学会等名 プラズマ・核融合学会 第35回年会
4．発表年 2018年

1．発表者名 守屋 翔平，飯島 勇介，末永祐磨，渡辺駿介，宮原 秀一，佐藤千明，沖野 晃俊
2．発表標題 大気圧プラズマを用いた表面処理における プラズマガス温度およびガス種の影響
3．学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4．発表年 2018年

1．発表者名 守屋翔平，末永祐磨，高松利寛，宮原秀一，松村有里子，伊藤典彦，岩澤篤郎，沖野晃俊
2．発表標題 殺菌・止血のための温度制御マルチガスプラズマジェットの分光特性測定
3．学会等名 平成30年度 日本分光学会年次講演会
4．発表年 2018年

1．発表者名 宮原秀一，小笠原大介，守屋翔平2 沖野晃俊，平田岳史
2．発表標題 超音速パルスプラズマジェットの シュリーレン法による流速測定と分光特性評価
3．学会等名 平成30年度 日本分光学会年次講演会
4．発表年 2018年

1．発表者名 宮原秀一
2．発表標題 プラズマとレーザーが開く洗浄・分析の新世界
3．学会等名 2018 年度ガラス表面・分析研究討論会（招待講演）
4．発表年 2018年

1．発表者名 小笠原大介，川野浩明，宮原秀一，佐藤千明，沖野晃俊
2．発表標題 高速表面処理用パルスジェット式プラズマの開発と時間分解分光測定
3．学会等名 平成29年度日本分光学会年次講演会
4．発表年 2017年

1．発表者名 小笠原大介，川野浩明，宮原秀一，佐藤千明，沖野晃俊
2．発表標題 超音速パルスプラズマジェットの開発とシュリーレン法による流速測定
3．学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4．発表年 2017年

1．発表者名 Daisuke Ogasawara, Hiroaki Kawano, Hidekazu Miyahara, Chiaki Sato and Akitoshi Okino
2．発表標題 Development of atmospheric high-speed jet pulsed plasma source for high-speed surface treatment
3．学会等名 70th Annual Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4．発表年 2017年

1. 発表者名 Daisuke Ogasawara, Hiroaki Kawano, Yuriko Matsumura, Hidekazu Miyahara, Atsuo Iwasawa, Chiaki Sato, Akitoshi Okino
2. 発表標題 Development of supersonic pulsed plasma jet source for high-speed hemostasis treatment
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小笠原大介, 渡邉俊介, 川野浩明, 高松利寛, 宮原秀一, 佐藤千明, 沖野晃俊
2. 発表標題 超音速パルスプラズマジェットの開発と高速表面処理への応用
3. 学会等名 平成29年度生体医歯工学共同研究拠点 成果報告会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

遠距離の表面処理, 高速表面処理のための 超音速大気圧プラズマジェット http://ap.first.iir.titech.ac.jp/newtechnology.html 沖野研究室の小笠原大介さんがYoung Researchers Poster Awardを受賞 https://educ.titech.ac.jp/ee/news/2017_11/054874.html
--

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考